

Influence des traitements chimique et biologiques sur les propriétés mécaniques des bio-composites Cereplast-fibres d'Alfa

M. WERCHEFANI^{a,b,c}, A. ELLOUMI^a, C. LACOSTE^b, H. BELGUITH^c,
C. BRADAI^a

- a. Laboratoire des Systèmes Électromécaniques (LASEM), Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Soukra km 4, Sfax 3038, Tunisie, mounawerchefani@gmail.com, loumiahmed@gmail.com, chedly20412517@gmail.com
- b. Laboratoire du Groupe de Recherche En Sciences Pour l'Ingénieur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 3 Esplanade Roland Garros, 51100 Reims, France, catherine.lacoste@univ-reims.fr
- c. Laboratoire de Biotechnologie Moléculaire des Eucaryotes, Centre de Biotechnologie de Sfax, Sidi Mansour, PB "1177", hafeth.belghith@cbs.rnrt.tn

Résumé :

Ce travail est une étude comparative de l'effet des traitements des fibres d'Alfa sur le comportement mécanique des bio-composites Alfa/Cereplast. Diverses approches ont été utilisées, elles consistent à un rouissage dans l'eau salée, un traitement à l'eau chaude, un traitement à la soude et un traitement enzymatique (xylanase). Des Analyses biochimiques et morphologiques réalisées sur les fibres obtenues montrent l'augmentation du taux de cellulose, et la diminution de la taille des fibres traitées. Les bio-composites Alfa/Cereplast ont été formulés à 20% de fibres en utilisant le procédé d'extrusions bi-vis suivi d'un moulage par injection. Les essais de traction montrent l'augmentation des modules d'Young et des résistances mécaniques en fonction du taux de cellulose et des dimensions des fibres. Le traitement enzymatique enregistre les meilleures propriétés mécaniques.

Abstract :

This work is a comparative study of the effect of Alfa fibers treatments on the mechanical behavior of Alfa/Cereplast bio-composites. Various approaches have been used, including retting in salt water, hot water treatment, soda treatment and enzymatic treatment (xylanase). The results of biochemical and morphological analyzes of the obtained fibers prove the increase of the cellulose content and the reduction of the size of the treated fibers. Alfa/Cereplast bio-composites were formulated with 20% of fibers using the twin-screw extrusion process followed by the injection molding. Tensile tests show the increase of the Young's moduli and the mechanical strengths as a function of cellulose content and fiber size. Enzymatic treatment records the best mechanical properties.

Mots clefs : Traitement enzymatique, Xylanase, Composition biochimique, propriétés morphologiques, propriétés mécaniques

1 Introduction

Dans une démarche de développement durable et d'éco conception s'intègrent les recherches dans les domaines des bio-composites. Ces matériaux sont appréciés par leurs propriétés mécaniques, thermiques, physiques et phoniques dans de nombreux secteurs (automobile, emballage, etc.). Le majeur verrou de la production des composites à fibres naturelles est d'intégrer des fibres de caractère hydrophile dans des matrices polymères généralement de caractère hydrophobe. Les topologies des fibres naturelles peuvent constituer une difficulté pour appréhender les phénomènes inter faciaux et leur importance en termes d'adhérence et de transfert de charge. Divers traitements des fibres végétales permettent la modification de leurs surfaces. Ces traitements réduisent la rétention d'eau, améliorent l'ancrage de la fibre, créent un lien fort à l'interface fibres-résine et par conséquent accordent de meilleures propriétés mécaniques aux matériaux composites [1].

La technique la plus couramment utilisée est le traitement alcalin [1,2]. Ce traitement permet d'éliminer les composés non cellulotiques de la fibre, telles que les couches cuticules cireuses, les huiles, la lignine, l'hémicellulose, la pectine et les impuretés. Ainsi, il donne une rugosité de surface et conduit à une meilleure imprégnation de la matrice [1,2].

Plusieurs autres approches de modification de surface des fibres végétales ont fait l'objet de nombreux travaux dans la bibliographie citant à titre d'exemple, le traitement à l'eau chaude [3], l'explosion à la vapeur [4], le traitement thermique [5] et le traitement plasma [6].

L'utilisation de la technologie enzymatique devient de plus en plus prometteuse dans la modification de la structure et de la surface des fibres naturelles [7-9]. Une raison majeure pour embrasser cette technologie est le fait que l'application des enzymes est respectueuse de l'environnement. De plus, l'action des enzymes est ciblée puisqu'elles n'attaquent que les constituants indésirables sans la modification structurale des composants importants [10].

L'objectif principal de notre travail expérimental est d'évaluer l'effet des différents traitements (mécanique, chimique, biologique et enzymatique) sur la morphologie et la composition biochimique des fibres ainsi que le comportement mécanique en traction des composites Cereplast-fibres d'Alfa.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Les fibres naturelles utilisées dans notre étude pour renforcer les composites sont des fibres extraites à partir des tiges d'Alfa. Cette plante (*Stipa tenacissima* L.) a été récoltée en Juin 2014 dans la région de Kasserine, située au centre de la Tunisie.

La matrice choisie est le Cereplast (Hybrid 101) fourni sous forme de granulés par la société Prospector (Allemagne). Il s'agit d'une matrice hybride contenant du polypropylène et des sources écologiques telles que les amidons du blé, du maïs, des pommes de terre et du tapioca.

L'enzyme utilisée dans ce travail est l'xylanase. Elle a été produite localement dans le Centre de Biotechnologie de Sfax au Laboratoire de Biotechnologie Moléculaire des Eucaryotes. Cet agent biologique est une enzyme totalement extracellulaire (habituellement appelée «jus extracellulaire») sécrétée par le champignon AX₄ de *Talaromyces thermophilus*. Elle est complètement exempte de cellulase puisqu'aucune activité de cellulase ne peut être identifiée dans diverses conditions de culture [11]. Le pH et la température optimales de l'xylanase sont respectivement 7,0 et 50 °C.

2.2 Modifications des fibres

Les différents types de fibres modifiées ont été obtenus après des traitements mécanique, chimique et biologiques selon le protocole décrit ci-après.

Après le nettoyage, les tiges d'Alfa ont été broyées en utilisant un broyeur de laboratoire (Retsch SK 100) afin d'obtenir des fibres fines et petites appelées fibres brutes ou non traitées.

Quant au rouissage, il consiste à plonger les fibres brutes dans un bac d'eau salée (35g/L) exposé à l'air libre, pendant deux semaines. Cette macération prolongée permet de décomposer une partie du liant (essentiellement les pectines). Celui-ci est dégradé par différents micro-organismes (bactéries, protozoaires et champignons [12].

Le procédé utilisé pour traiter les fibres à l'eau chaude est l'autoclave. Il s'agit d'une décompression des échantillons sous 1 bar à 120°C pendant 20 min, suivie d'une décompression du système par réduction de la température.

Concernant le traitement chimique, les fibres ont été traitées avec une solution de NaOH de concentration 0.4 M dans un autoclave. La concentration de la solution alcaline est minimisée afin de préserver la qualité des fibres et réduire l'impact environnemental de cette méthode.

Les prétraitements mécaniques et chimiques ont été utilisés comme procédures de préparation des fibres afin d'améliorer l'effet du traitement enzymatique en obtenant une meilleur accessibilité des enzymes. Les fibres prétraitées ont été immergées dans une solution de jus enzymatique et du tampon phosphate en gardant une concentration de 70 Unités d'enzymes par un gramme de fibres. Par la suite, elles ont été soumises à une agitation continue à 150 tr/min pendant 24 heures.

Après chaque traitement, les fibres ont été lavées plusieurs fois avec l'eau distillée afin d'éliminer les traces de la soude, des enzymes et des champignons. Ensuite, elles ont été séchées à 60°C pendant 24 heures. Enfin, elles ont été dés-agglomérées par tamisage et sont conservés dans des conditions d'humidité et de température appropriées.

Les fibres d'Alfa font donc en tous cinq échantillons y compris les fibres non traitées et tous les étapes de traitements sont récapitulées dans l'organigramme suivant.

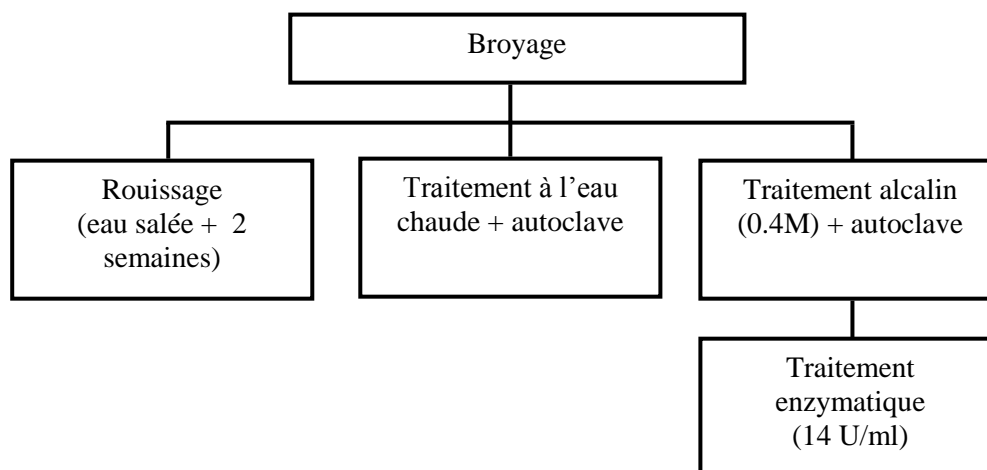


Figure 1. Diagramme représentatif des traitements

2.3 Préparation des composites

Afin d'éliminer l'humidité absorbée et d'éviter la formation de vides au sein des composites, les fibres d'Alfa et le polymère Cereplast ont été étuvées à 60°C pendant 24 h avant la mise en œuvre.

Les matériaux composites ont été élaborés dans une extrudeuse bi-vis (CLEXTRAL BC21), équipée de deux vis modulaires corotatives, à filets interpénétrés et conjugués. Pour toutes les formulations, la proportion de fibres a été fixée à 20%. En sortie de la filière, les extrudats subissent un refroidissement par passage dans un bac d'eau froide. Les matériaux ont été ensuite découpés sous forme de granulés puis séchés à 60°C pendant 24 heures. Les éprouvettes ont été fabriquées par le procédé de moulage par injection en utilisant une machine DK-CODIM 50 tonnes.

Les spécimens des composites sont désignés par "Cer", "Cer/NT", "Cer/ROUI", "Cer/TEC", "Cer/TNaOH" et "Cer/TXYL", respectivement pour Cereplast pur, les composites renforcés avec des fibres non traitées, rouies, traitées à l'eau chaude, traitées avec NaOH et traitées avec xylanase.

2.4 Techniques de caractérisation

Après chaque traitement, on a procédé à des analyses biochimique et morphologique des fibres et pour chaque formulation des composites on a réalisé des essais de traction uni-axiale.

La composition biochimique des cinq types de fibres a été déterminée après une succession d'extractions permettant d'isoler les principales composantes contenues dans les fibres à savoir la cellulose, la lignine et l'hémicellulose. Les pourcentages en lignine, cellulose et hémicellulose ont été calculés. Cette analyse a été exécutée selon les procédures décrites dans la littérature [13].

Le caractère hydrophile des fibres naturelles est une spécificité importante dont il faut tenir compte. En fait, les pectines et les hémicelluloses contenues dans ces fibres disposent de nombreux groupements hydroxyles qui confèrent à la fibre une grande affinité à l'eau. Pour les matériaux composites, cette propriété engendre des variations volumiques, de dégradation, de formations des vides lors de la mise en œuvre et d'une faible liaison fibre-matrice [14]. Un analyseur d'humidité halogéné MB45 (Ohaus) a été utilisé pour estimer la teneur en humidité des échantillons d'Alfa traitées et non-traitées. 6 g de fibres ont été mis dans le bac de l'appareil préalablement pesé et séché. Les

spécimens de fibres ont été ensuite chauffés rapidement à l'aide de l'unité de séchage intégrée halogène. À la fin du séchage, le résultat a été affiché en % de teneur en humidité.

Dans le but de contrôler les dimensions de fibres d'Alfa après chaque type de traitement, une étude morphologique a été effectuée en utilisant un analyseur de qualité de fibre (Metso FS300). Cette technique permet d'estimer la longueur et la largeur des particules par population en comptant à chaque fois plus de 5000 fibres.

Les essais de traction ont été effectués sur une machine MTE DY35XL équipée d'une cellule de force de 20 kN à une vitesse de déplacement de la traverse de 10 mm/min et à température ambiante (20°C). Dix éprouvettes (norme ISO 527-2 / éprouvette de forme Haltère de type 1A) ont été testées pour chaque formulation.

3 Résultats et discussions

3.1 Analyse biochimique

La composition biochimique des fibres d'Alfa traitées et non traitées est récapitulée dans le tableau 1.

Les teneurs en cellulose, hémicellulose et lignine dans les fibres d'Alfa non-traitées sont respectivement égaux à 41.23%, 30.91% et 22.72%. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [15].

Pour les fibres rouies dans l'eau salée, on constate une diminution des taux de lignine et d'hémicellulose, ce qui provoque corrélativement l'augmentation de la teneur en cellulose. Cela peut être dû à l'action des microorganismes développés qui ont dégradé une partie des matières organiques extractibles (comme les cires) ainsi qu'une partie de la matière gommeuse (lignine et hémicellulose).

Concernant les fibres traitées avec l'eau chaude dans l'autoclave, on observe une variation négligeable des pourcentages massiques des différents constituants. Cela prouve que ce traitement dissout seulement les cires et les lipides.

Le traitement chimique à la soude suivi par le traitement enzymatique avec l'xylanase conduit à l'élimination la plus considérable des composants non cellulosiques et permet d'obtenir la plus grande teneur en cellulose. L'élimination des constituants amorphes (hémicellulose, lignine et pectines) augmenterait probablement la surface de contact avec la matrice et le degré de défibrillation des fibres. Cela pourrait rendre meilleur l'interface fibre-matrice et peut se traduire par une amélioration des propriétés mécaniques des matériaux composites. [16].

En vertu du tableau 1, on voit clairement que les traitements diminuent la tendance des fibres à absorber l'eau. Le tableau 1 montre aussi que les fibres traitées avec l'enzyme sont caractérisées par la teneur en humidité la plus faible. L'explication la plus probable pour cela est le fait que l'élimination des matériaux hémicellulosiques et pectiques réduit la polarité de la surface en diminuant les groupements hydroxyle présents dans la surface des fibres [17].

Tableau 1. Composition biochimique et teneur en humidité des fibres traitées et non traitées.

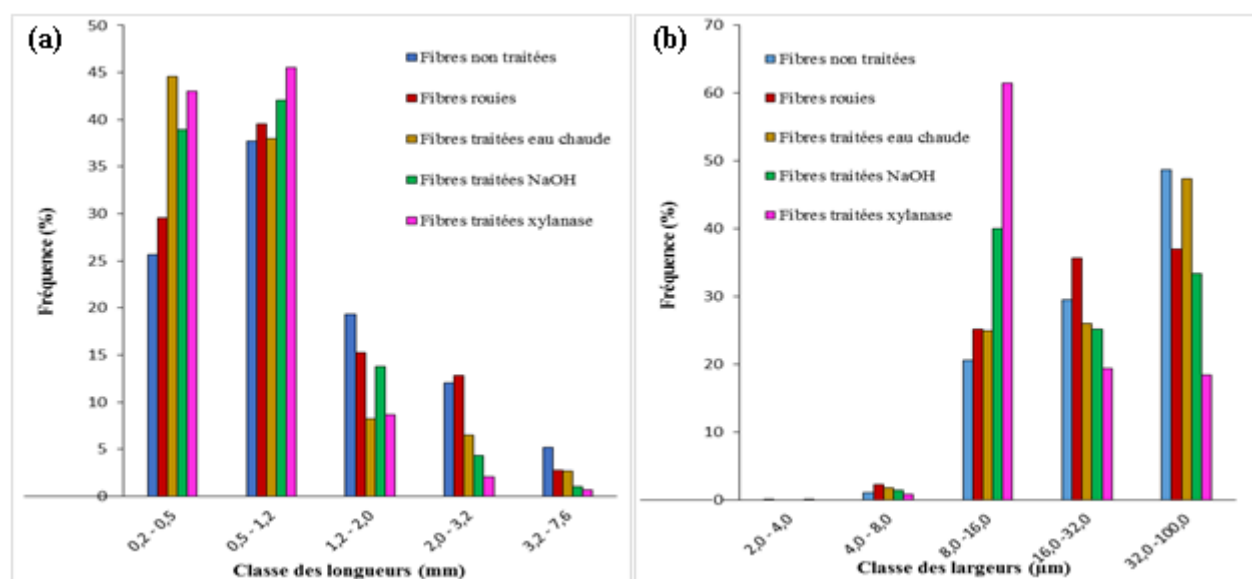
Types de fibres	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)	Humidity (%)
Non traitées	41.23 ± 0.42	30.91 ± 0.57	22.72 ± 0.71	7.7 ± 0.23
Rouies	47.85 ± 0.87	27.64 ± 0.63	19.86 ± 0.45	7.33 ± 0.34
Traitées eau chaude	44.79 ± 0.69	28.12 ± 0.22	20.19 ± 0.54	6.95 ± 0.25
Traitées NaOH	74.11 ± 0.29	13.87 ± 0.35	11.67 ± 0.46	6.70 ± 0.11
Traitées xylanase	76.40 ± 0.17	8.01 ± 0.31	10.73 ± 0.42	6.10 ± 0.17

3.2 Analyse morphologique

Le control de la taille des fibres après chaque traitement a été effectué à l'aide de la technique FQA. L'analyse des résultats permet d'établir des histogrammes de répartition aussi bien des diamètres que des longueurs des fibres. Les diagrammes sont présentés sur la figure 2.

L'examen de ces histogrammes fait apparaître une distribution des longueurs pour les cinq types de fibres. Ces distributions larges entre 0,2 et 7,6 mm, présentent des longueurs moyennes en nombre égales respectivement à 1150, 1090, 830, 810 et 705 pour les fibres non traitées, rouies, traitées avec l'eau chaude, traitées avec NaOH et traitées avec l'xylanase.

Les fibres d'Alfa montrent des diamètres compris entre 2 et 100 µm. Les moyennes en nombre des diamètres des fibres sont égales respectivement à 48,2, 31,95, 35,79, 29,3 et 20,8 µm pour les fibres non traitées, rouies, traitées avec l'eau chaude, traitées avec NaOH et traitées avec l'xylanase. Cette diminution des dimensions des fibres peut être attribuée à la dégradation des fractions extractibles surtout après le traitement chimique et enzymatique. Ces procédures changent la structure des fibres et permettent d'obtenir des fibrilles cellulosiques plus séparées et plus exposées. Par conséquence, les fibres deviennent plus courtes et plus fines après les traitements [18].

**Figure 2.** Histogrammes de distribution de: (a) longueurs et de (b) diamètres des fibres d'Alfa

3.3 Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques des différents composites sont données dans le tableau 2. Tout d'abord, l'observation du tableau nous indique un écart entre les valeurs du module d'Young et de la contrainte maximale du Cereplast vierge et des composites à différentes formulations. La matrice Cereplast pure possède le plus faible module de traction (655 MPa) et la plus faible résistance à la traction (15,4 MPa) mais présente en contrepartie la plus grande déformation à la rupture (32%) prouvant ainsi son caractère ductile. L'ajout de seulement 20% de fibres d'Alfa rend le matériau rigide et fragile.

A l'exception de la formulation Cer/T-EC, les composites renforcés par des fibres d'Alfa traitées, montrent une certaine amélioration du comportement mécanique. Cela peut être dû, à l'amélioration de la compatibilité à l'interface fibres-matrice et à l'accroissement du taux de cellulose. Comparé aux autres formulations, le composite Cer/T-XYL enregistre les propriétés mécaniques les plus performantes (30,4 MPa pour la résistance à la traction et 1488 MPa pour le module de rigidité). Ce résultat peut être associé à l'élimination substantielle des matériaux indésirables par l'xylanase, ce qui a conduit à un taux de cellulose plus élevé, une surface de contact fibre/résine plus grande et par conséquent une meilleure adhérence à l'interface se traduisant par un accroissement des performances mécaniques.

En général, les résultats des essais de traction se concordent avec ceux des analyses biochimiques et morphologiques des fibres, rapportées dans les sections précédentes, et démontrent que les propriétés mécaniques des composites sont principalement affectées par la stratégie d'extraction des fibres d'Alfa.

Tableau 2. Influence des traitements sur les propriétés mécaniques des composites d'Alfa

	Formulations					
	Cer	Cer/NT	Cer/ROUI	Cer/TEC	Cer/TNaOH	Cer /TXYL
E (MPa)	655 ± 9	1284 ± 16	1312 ± 20	1307 ± 11	1415 ± 11	1488 ± 24
R _m (MPa)	15,4 ± 0,9	22,0 ± 1,1	22,5 ± 0,7	21,7 ± 0,3	24,0 ± 0,4	30,4 ± 0,9
ε _r (%)	32,2 ± 14,8	5,13 ± 0,33	5,59 ± 0,22	5,58 ± 0,34	5,27 ± 0,06	5,99 ± 0,50

3 Conclusion

Ce travail a examiné les influences des traitements mécanique, chimique et biologique et la faisabilité d'utiliser les fibres d'Alfa traitées comme renforcement dans les matériaux composites. Le rouissage dans l'eau salée et le traitement à l'eau chaude semblent être inefficace. La dégradation spécifique des fibres d'Alfa par le traitement alcalin suivi du traitement enzymatique a produit des fibres étant les mieux adaptées au renforcement de la résine Cereplast. Ces améliorations proviennent probablement de l'élimination des parties désordonnées et non cristallines. Cela crée plus de sites pour l'imprégnation du polymère et améliore l'interface fibre-matrice. En outre, ce dernier traitement semblait être le plus efficace dans la réduction de l'absorption d'humidité des fibres en raison de l'élimination des substances hydrophiles.

La communication actuelle indique que l'enzyme est un agent modificateur écologique et prometteur pour les fibres naturelles qu'on désire utiliser dans les composites.

Références

- [1] Al-Kaabi K., Al-Khanbashi A., Hammami A., Date Palm Fibers as Polymeric Matrix Reinforcement: DPF/Polyester Composite properties, *Polymer Composites*, 26, 604-613, 2005.
- [2] Faulstich de Paiva JM., Frollini E., Unmodified and Modified Surface Sisal Fibers as Reinforcement of Phenolic and Lignophenolic Matrices Composites: Thermal Analyses of Fibers and Composites *Macromol, Material and Engineering*, 291, 405-417, 2006.
- [3] YEMELE, Martin Claude Ngueho, KOUBAA, Ahmed, CLOUTIER, Alain, et al. Effects of hot water treatment of raw bark, coupling agent, and lubricants on properties of bark/HDPE composites. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 42, p. 50-56.
- [4] Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L. A., Cintil, J., Thomas, S., John, M. J., & Narine, S. S. (2013). Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. *Carbohydrate polymers*, 92(2), 1477-1483.
- [5] AYDEMIR, Deniz, KIZILTAS, Alper, KIZILTAS, Esra Erbas, et al. Heat treated wood-nylon 6 composites. *Composites Part B: Engineering*, 2015, vol. 68, p. 414-423.
- [6] KIM, Jin Kuk et PAL, Kaushik. Recent advances in the processing of wood-plastic composites. Springer Science & Business Media, 2010.
- [7] George, Michael, Paolo G. Mussone, and David C. Bressler. "Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes." *Industrial Crops and Products* 53 (2014): 365-373.
- [8] Liu, L., Cheng, L., Huang, L., & Yu, J. (2012). Enzymatic treatment of mechanochemical modified natural bamboo fibers. *Fibers and Polymers*, 13(5), 600-605.
- [9] ALIX, S., LEBRUN, L., MARAIS, S., et al. Pectinase treatments on technical fibres of flax: effects on water sorption and mechanical properties. *Carbohydrate polymers*, 2012, vol. 87, no 1, p. 177-185.
- [10] Bledzki, Andrzej K., et al. "Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre." *Composites Science and Technology* 70.5 (2010): 854-860.
- [11] Hanana, Sabrine, et al. "An efficient enzymatic-based process for the extraction of high-mechanical properties Alfa fibers." *Industrial Crops and Products* 70 (2015): 190-200.
- [12] Slah MSAHLI, « Etude du potentiel textile des fibres d'agave Americana L » ; thèse 2002 Université de Haute Alsace, ENSAIT France.
- [13] Borchani, Karama Elfehri, Christian Carrot, and Mohamed Jaziri. "Untreated and alkali treated fibers from Alfa stem: effect of alkali treatment on structural, morphological and thermal features." *Cellulose* 22.3 (2015): 1577-1589.
- [14] EL-ABBASSI, Fatima-ezzahra, AYAD, Rezak, KEBIR, H., et al. Elaboration, analyse et modélisation mécanique numérique d'agro-composites à base de fibres courtes d'alfa. In : MATEC Web of Conferences. EDP Sciences, 2014. p. 01039
- [15] Hamza, Sabrine, et al. "Physico-chemical characterization of Tunisian plant fibers and its utilization as reinforcement for plaster based composites." *Industrial Crops and Products* 49 (2013): 357-365.
- [16] Karaduman, Y., D. Gokcan, and L. Onal. "Effect of enzymatic pretreatment on the mechanical properties of jute fiber-reinforced polyester composites." *Journal of Composite Materials* 47.10 (2013): 1293-1302.
- [17] George, Michael, et al. "Enzymatically treated natural fibres as reinforcing agents for biocomposite material: mechanical, thermal, and moisture absorption characterization." *Journal of materials science* 51.5 (2016): 2677-2686.
- [18] Chowdhury, M. N. K., et al. "Modification of oil palm empty fruit bunch fibers by nanoparticle impregnation and alkali treatment." *Cellulose* 20.3 (2013): 1477-1490.